

木材の化学変化による防腐処理法

第2報 ギ酸銅処理木材の防腐性について

木材化学第2研究室 布施 五郎・西本 孝一

(昭和35年6月3日受理)

Goro FUSE and Koichi NISHIMOTO : Preservation of Wood by Chemical Modification. II. On the Decay Resistance of the Copper Formate Treated-Wood.

繊維類に種々の薬品を化学結合せしめ繊維素の性質を変化させ、その欠点を除去して改良する研究がなされ、学術的にも実用的にも多大の成果をあげている。かかる状況にかんがみ、最近木材についてもかかる考え方を導入して、木材の欠点を是正する研究が行われ始めたが、まだ種々の解決されるべき問題がある。

当研究室でも木材に防腐性を附与する目的で、前報において木材のシアノエチル化について報告した如く、木材にある種の薬剤を化学反応せしめ木材の化学変化による防腐性の附与という問題について研究を進めてきている。本報告はこの研究の一連の実験として、木材とギ酸銅とを反応し、その最適反応条件および防腐性について検討したものである。

1956年 E. Abrams, R. R. Bottoms¹⁾ はギ酸銅を繊維素に反応せしめて耐菌性を繊維素に附与する実験を行つたが、この研究はかかる方面の研究の最初のものであつて、その後 F. G. W. Smith, et. al.²⁾ はギ酸銅処理木材が土壤菌ならびに穿孔虫に対し、優れた抵抗性を有していることを報告した。しかし1958年 T. S. McNight, E. Merrall³⁾ は木材をギ酸銅およびアビエチン酸銅にて処理し、木材よりの銅の流失性ならびにその防腐性について報告し、ギ酸銅処理木材が *Poria morticola* に対しては抵抗性ないことを確認している。しかしながらこの両報告は、反応処理条件を詳細に報告せず、また流失性を検討する実験においても問題とする点が多い。

本報告では、かかる現状にかんがみ、種々の濃度のギ酸銅水溶液を注入せる木材を、加熱・加圧などの反応処理条件を種々変えた場合、木材に結合した銅量、流失試験による銅の流失量などを分光分析による微量定量で測定して求め、これらの量と処理条件との関係、防腐性との関係などについて検討した結果をとりまとめた。

反応処理木材中の銅の定量法

木材中の銅の定着性、流失性などを検討するには、木材中のこれらの銅の定量方法が根本となるわけであるが、分光分析による微量定量は比較的操作も簡単で正確な値が得られるのでこの方法を採用した。分光分析による銅の微量定量に関しては、1945年 E. J. Center, R. M. MacIntosh^{4) 5)} によつて報告せられている。すなわち次式の如くルビアン酸を用いて銅と反応せしめ、その着色溶液の透過率によつて銅の濃度を算出する方法である。

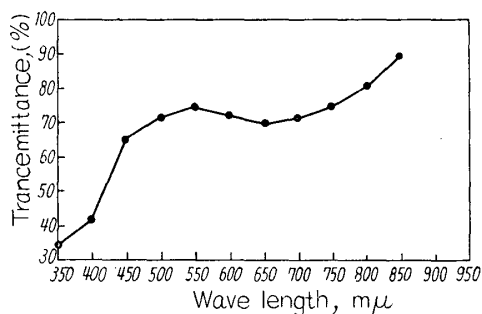
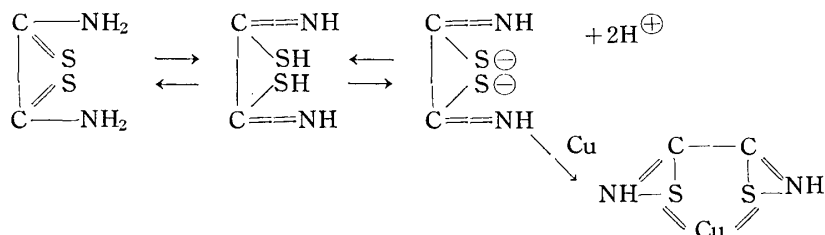


Fig. 1.

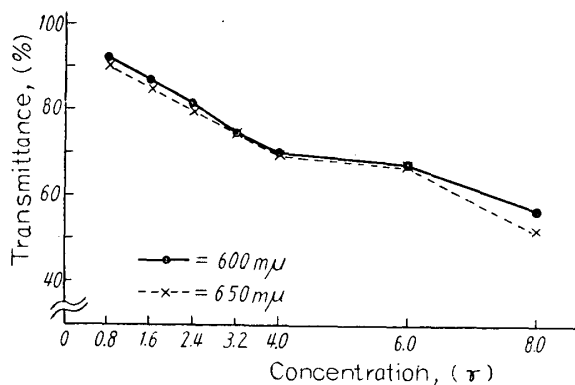


Fig. 2.

筆者らが行った定量方法は次の如くである。すなわち予め標準銅液として硫酸銅水溶液を用い、これにルビアン酸を加えて銅ルビアン酸錯化合物の吸収線を求め、吸収極大点が $650\text{m}\mu$ の波長で示されることを知った。つぎに波長 $600\text{m}\mu$, $650\text{m}\mu$ における濃度透過率関係線を求めた。この吸収曲線、濃度透過率関係線は Fig. 1, Fig. 2. に示した。この定量実験には島津 MR31型 Beckman Spectro photometer を用い、タングステン電球を光源とした。木材中の銅の定量には、木材と反応して強く結合せる銅もあるので、かなり激しい分解処理が必要である。処理木材片(試料)を細碎し試料 3g に $\text{KNO}_3\ 6\text{g}$ と発煙硝酸 45cc を加えて加温し、有機物を完全に分解除去するまで発煙硝酸を加えて加温し分解反応を繰返す。最後に残渣を希硝酸で溶かして NH_4OH で中和した後、適当な濃度にうすめて 2.5cc 酢酸緩衝液および、 0.5cc のルビアン酸アルコール液を加えて

総量を 50cc となし、よく振盪せしめ3分以内に分光光度計でその透過率を読み取り、関係曲線より銅量を求めた。試薬の調製はつぎのとおりである。

ルビアン酸アルコール液：(0.5g ルビアン酸+500cc エチルアルコール)

緩衝液：(400cc 氷酢酸+400g 酢酸アンモニウム+200cc 蒸溜水)

実 験—1

予備的な意味でつぎの如き実験を行った。健全正常なる1本の杉丸太材の辺材部より、適当な大きさの板を調製し気乾状態にまで乾燥した後、 $2\times 2\times 4\text{cm}$ の二方 桎に仕上げ供試片とした。この試片をあらかじめ秤量し、濃度1.0%, 3.0%, 4.9%のギ酸銅水溶液を前排気 600mmHg 30分間、加圧 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 90分間の Bethell 法によつて加圧注入を行い、30分後軽くぬぐい直ちに 0.05g まで秤量し、注入前後の重量差をもつて注入量とした。注入量の近い試片を選んで加圧熱処理を行った。加圧熱処理条件は Table 1 に示す如くて試片は1条件について5個とした。処理後試片は Fig. 3 の如く4等分に切断し、No. 1, 2, は銅の定量分析用にNo. 3, 4は腐朽試験用に供した。これによつて同一材の外側と内側における銅の残存量ならびに耐朽性を

Table 1.

Concentration		4.9 %		3.0 %		1.0 %	
Treatment							
Pressure(kg/cm ²)	Temperature(°C)	In side	Out side	In side	Out side	In side	Out side
13~14	140~150	44	33	56	40	60	63
9~10	100~110	46	34	57	48	76	71
9~10	60~ 80	43	37	54	41	75	78
5~ 6	100~120	50	42	56	51	74	73
5~ 6	60~ 80	42	39	50	40	63	66

同時に検討することとした。

銅の残存量の測定は切断試片を細碎し、ソックスレー抽出器で24時間熱水抽出を行い、その抽出液ならびに抽出後の木粉について上記の定量方法で行った。Table 1 は抽出液中の銅量と抽出後の木粉中の銅量の合計を100となし、これに対する木粉中の銅の残存率(%)を示すもので、5個の各試片の平均値をとつたものである。しかし、この残存率は水抽出によるものであるから木材成分に結合せる銅量を示すものでなく、このような熱処理ではギ酸銅の熱分解によつてかなりの量の酸化第一銅が生成し、酸化第一銅は水抽出によつて抽出されないからこの量が含まれていることが考えられる。

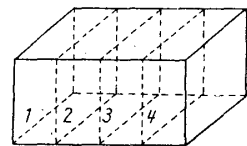


Fig. 3.

腐朽試験は残りの切断試片を流水中に72時間浸漬して末反応のギ酸銅を除去し、60°Cで48時間乾燥し秤量後抗菌操作を行う。90日後試験体を取り出しその平均重量減少率より効力値を算

Table 2.

Concentration		4.9 %		3.0 %		1.0 %	
Heat condition							
Pressure(kg/cm ²)	Temperature(°C)	P.E. (%)	Decay Index	P.E. (%)	Decay Index	P.E. (%)	Decay Index
13~14	140~150	In side	71	BBCCC	71	BBCCD	73
		Out side	68	ABCCD	71	ABBCD	62
9~10	100~110	In side	73	ABBCC	77	ABBCC	69
		Out side	76	ABBBC	84	AABBD	82
9~10	60~80	In side	74	BBBDD	87	AAABD	76
		Out side	84	AAABC	87	AAABC	79
5~ 6	100~120	In side	76	AACDD	83	AABBD	86
		Out side	80	AABBB	90	AAAAB	78

5~6	60~80	In side	71	AB B C C	77	AB C C D	74	A A B C D
		Out side	76	A B B C C	75	A B C C D	80	A A B C C

P.E. (Preservative efficiency)

$$= \frac{\text{Weight loss of untreated Wood} - \text{Weight loss of treated Wood}}{\text{Weight loss of untreated}} \times 100$$

Decay Index : A : No decayed. B : Very slightly decayed. C : Slightly decayed.

D : Badly decayed.

出した。その結果は Table 2 で示す如くである。この場合、腐朽菌としては *Poria Vaporaria* を使用し、培養基は海砂培養基を使用した。海砂培養基についてはあらかじめ予備試験を行つて最も適当と思われる培養状態で行つた。

これらの結果から判断するに、同一処理条件も個々の腐朽状態にかなりの差がある場合もあつて、試験片5個の平均値でその優劣を論ずることは甚だ危険なため、個々の試片の腐朽状態も考慮に入れて概略的に判断することにする。濃度別による効果の差は殆んどなく、むしろ5%では耐朽性が劣るような結果をえた。また試片の内側と外側でもその耐朽性に大きな差がないが少し外側の方が良好な傾向を示している。熱処理条件による効果の差は、13~14kg/cm², 140~150°C の処理条件が最も悪く、いづれもかなり低い防腐効力値が示された。銅の結合反応にはこのような高い圧力と高い温度は、ギ酸銅の分解による酸化第一銅の生成を増し、木材成分と反応する銅量を著しく減少せしめて逆効果となつていることが考えられる。反応温度 100~120°C では圧力の低い方が、また 60~80°C では圧力の高い方が良い結果となつてゐる。これは 100°C 前後の熱処理ではあまり高い圧力を必要としないことを意味し、銅の結合反応のためには 60~80°C 前後の熱処理ではやや低いものと考えられる。この結果からして総じてギ酸銅処理木材は *Poria vaporaria* に対してはあまり有効ではないように思われる。

実 験—2

実験—1の結果にもとづいてつぎの諸条件を考慮して実験を行つた。すなわちギ酸銅水溶液の濃度はあまり濃度を高くしても木材成分と結合する銅量や、その防腐性に大きな効果がえられず1.0%で適当と考えられる。高温高圧の加熱処理では銅と木材成分との結合が充分に進行せず、逆にギ酸銅は熱分解によつて酸化第一銅に変化して防腐性を増大しない傾向がある。したがつて本実験では加熱処理条件として加圧を伴ない加熱処理や圧力の低い水蒸気加熱を含めて行なつた。さらに水抽出によつて流失する銅量のみならず、アンモニア水で酸化第一銅を溶解せしめそれによつて流失する銅量および最後に木材中に残存する銅量を測定して処理木材中の銅の流失性を検討した。なお実験1と同様な条件で1.0%のギ酸銅水溶液を試片加圧注入し、注入量の近いものを1条件について8個選び、3個は定量分析に、5個は腐朽試験に用いた。注入処理した試片は Table 3 に示される加熱処理条件で夫々銅の附加反応を行つた後、分析用の3個はそのまま細碎して抽出操作を行い、腐朽試験用の5個は Fig. 3 と同様に4等分に切断し内と外に区別せず1条件につき20個(1×2×2cm)の試片として *Poria vaporaria* による人工腐朽を行い、腐朽前後の重量差によつてその平均防腐効力値を求めた。

抽出操作は末反応のギ酸銅をまづ温水で抽出した。この場合ソックスレー抽出器を用いて抽

Table 3.

Sample No.	Pressure kg/cm ²	Temperature °C	Time hour	Heat	Color
1	1	60	4	dry heat	blue
2	1	"	8	"	"
3	1	"	16	"	"
4	1	"	24	"	fain green
5	1	100	4	"	blue
6	1	"	8	"	fain green
7	1	"	16	"	"
8	1	"	24	"	green
9	1	150	4	"	fain brown
10	1	"	8	"	"
11	1	"	16	"	"
12	1	"	24	"	brown
13	2.5~3	140~150	2	stream heat	fain brown
14	1.5~2	100~110	2	"	green
15	5~6	60~ 80	1	"	fain green
16	"	100~110	"	"	fain green
17	"	140~150	"	"	brown
18	9~10	60~ 80	"	"	fain green
19	"	100~110	"	"	green
20	"	140~150	"	"	brown
21	12~12.5	60~ 80	"	"	fain green
22	13~14	100~110	"	"	fain green
23	"	140~150	"	"	brown
24*	0	20~30	—	—	blue

* Untreated wood

出を行うと、100°C 近い熱水で抽出することになりそれだけ加熱操作を行うのと等しいため Table 3 の処理条件と違ってくるので、つぎのような温和な抽出方法を用いた。すなわち試片を細碎し水 30 cc を加え湯浴上で 60°C 以下に加熱し 8 時間攪拌した後、さらに16時間そのまま静置する抽出操作を6回繰返した。1 回ごとに蒸留水を取り替えたため抽出液の総量は 1800cc となる。これを蒸発濃縮して銅の定量を行う。なお抽出操作 6 回で完了としたのは、あらかじめ 5 個の試片について各回ごとの抽出銅量を測定し 6 回の抽出操作でほぼ抽出されるべき銅がすべて除去されたためである。Table 4 は各回ごとの抽出銅量を示したものである。

Table 4.

Leachability Sample No.	Amounts of copper extracted from formated Wood by the leaching action of hot Water (mg)						
	1 st	2 nd	3 th	4 th	5 th	last	Total
3	52.2	6.6	4.5	3.9	1.6	0.57	69.4
4	44.2	6.4	5.4	4.3	2.0	0.71	63.0
6	38.4	6.6	5.5	2.8	1.6	0.68	61.7
7	36.3	7.1	5.1	3.1	1.5	0.84	51.9
8	24.2	7.2	5.5	3.6	1.8	0.77	42.3

かくして温水抽出を行つた試料を、さらにアンモニア水で抽出を行う。アンモニア水抽出を行う理由は木材表面に固着した酸化第一銅はアンモニアで $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ のような錯塩をつくつて溶解するためである。アンモニア水抽出は試料に 10% NH_4OH 100cc を加え、湯浴上で加温し一夜放置後ろ過し、さらにソックスレー抽出器で熱水抽出を6時間行う。この操作を3回繰返してその抽出操作を完了する。かくしてえた抽出液ならびに残りの木材細片中の銅量を実験—1と同様に定量する。これらの結果は Table 5 に示す如くである。

腐朽試験は海砂培養基で *Poria vaporaria* を用い三カ月間人工腐朽を行つた後、その重量減少より効力値を求めた。試片は1条件について内外含めて20個で1つの培養瓶には10個の処理試片とし1個の無処理試片を入れた。Fig. 4 はこの実験でえた効力値と結合銅量との関係を示すものである。

Table 5.

Sample No.	Amount of copper leaching by water extract	Amount of copper leaching by ammonia water extract	Amount of copper retaining in the wood	Leachability (as % of total copper)
1	86.5mg	11.8mg	4.5mg	95.6%
2	84.4	12.8	6.4	93.7
3	69.4	17.8	14.0	86.1
4	63.0	19.7	16.8	83.1
5	70.0	17.3	15.2	85.1
6	61.6	20.7	18.3	81.8
7	53.9	23.4	24.1	76.2
8	42.3	26.9	28.6	70.7
9	62.8	21.7	17.2	83.0
10	59.5	23.7	16.8	83.2
11	63.0	22.7	16.6	83.7

12	64.1	23.0	15.5	84.8
13	57.2	20.0	21.6	78.1
14	48.8	14.6	33.0	65.7
15	61.2	16.9	20.9	78.7
16	54.4	18.6	25.2	74.3
17	56.3	20.5	21.0	78.5
18	58.3	16.9	23.7	76.0
19	47.8	18.5	28.8	69.7
20	57.5	22.5	18.3	81.3
21	56.3	12.3	27.2	71.6
22	49.2	19.2	26.3	72.2
23	57.4	23.3	17.7	82.0
24	86.8	10.4	5.8	94.3

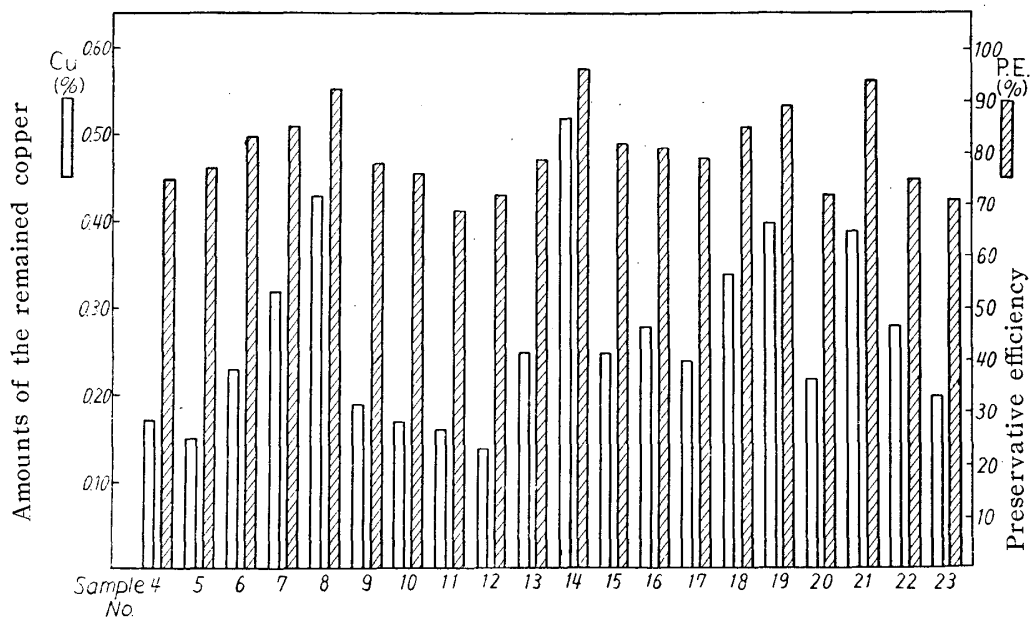


Fig. 4. Amounts of the remained copper based on the oven-dry treated wood :

$$\frac{\text{Amount of copper retaining in the treated wood} - 5.8}{\text{Amount of copper retaining in the untreated wood}} \times 100$$

考 察

分光分析による銅の定量は注入量より計算される銅量に対し平均92.5%の値を示し、注入量や測定上の誤差を考えると定量的な値がえられたものと考えられ木材中の銅の微量定量には適

当な方法と思われる。つぎにこの定量法によつてえた銅量は、水抽出によつて定量された銅量とアンモニア水抽出によつてえた銅量との間にかなりの相違がある。水で抽出される銅量は未反応のギ酸銅であり、アンモニア水抽出によつてえられる銅量はそれだけ酸化第一銅が生成せられていることを意味し、したがつて酸化第一銅は水で抽出される他の銅成分と共に木材に耐朽性を与える作用のない銅と考えられる。

処理条件の中で加熱温度 150°C ではこの酸化第一銅の生成が大きく $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ でもかなり圧力が大きくなるとギ酸銅の分解反応が同時に行なわれ酸化第一銅が生成する。最後の木材細片中に残存した銅量は、抽出操作によつて完全にとり除きえなかつた少量のギ酸銅や酸化第一銅を除いては、その殆んどは木材成分と何らかの形で化学的に結合しているものと考えられる。したがつて仮りにこの銅を結合銅と言うならば結合銅量の多少が木材の防腐効力に影響を与えるもので、この量の大きな処理条件が適当な反応条件となる。結合銅量を多くなしうる条件は Table 5 中の No. 7, 8, 14, 16, 19, 21 などである。ギ酸銅水溶液を注入した後単に加熱することによつてもギ酸銅は木材とある程度反応するもので、 100°C 前後の温度で16~24時間加熱するとかなり良い結果となつている。しかし 150°C では酸化第一銅の生成のみならず、木材質の分解劣化を起し、材はもろくなり結合の銅量も甚だ少い。 60°C では反応は殆んど進まない。つぎに水蒸気によつて加熱することは木材内部に熱を与え、銅と木材との反応を短時間で促進する有効な手段である。この場合も高い圧力と温度を必要とせず、 100°C 前後で $2\sim 5\text{kg/cm}^2$ の程度の水蒸気加熱を行なう方法が最も効果的である。 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度で圧力の高い (12.5kg/cm^2) のものが良い結果をえており、この場合圧力が有効に働いている。

つぎにこれらの結合銅量と処理木材の防腐性との関係について検討する。全般的に銅の残存率の多くなるような条件で処理した試片はその防腐効力値も大きく防腐力の大きい結果となつてはいるが、 150°C および 100°C の高圧処理では銅残存率が比較的高いにもかかわらず防腐効力が悪く、反対に $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ では銅残存率が少ない割合に防腐効力が良い結果を示している。高温高圧で処理した木材中には酸化第一銅の形で固着する銅量が多く、そのため銅の抽出が完全でなく残存率の銅量の中にはこの値が含まれるのであつて、実際には木材と結合する銅量は定量値よりも小さいのではなからうかと考えられる。F. G. W. Smith, によれば、木材と結合せる銅量が木材の絶乾重量に対し約 $1.02\sim 0.2\%$ までの範囲の銅量が木材を菌の侵害より保護すると述べているが、この実験の結果においても80%以上の効力値を有するものは、0.25%以上の銅量を含有する試片であつた。しかしながら本実験の結果によれば、外見にかなりの腐朽を受け重量減少も3~10%の減少を示すものが相当数あつた。T. S. McNight, は *Poria moticalo* がギ酸銅処理木材に対して効果のないことを述べているが、この実験で使用した *Poria vaporaria* も *Poria moticola* と同様酸生産菌で、この生産物の大部分がシュウ酸なることは既に知られている⁶⁾⁷⁾。慶野氏⁸⁾⁹⁾ は1952年に *Poria vaporaria* を用いて種々の銅塩類を寒天培養法と、木材に注入したものについて防腐効力を測定し、いづれも銅塩類はシュウ酸発酵によるシュウ酸銅の形成あるいはリグニン—銅—シュウ酸結合体の形成のため、防腐効力の認められないことを報告している。ギ酸銅の分解によつて生ずる酸化第一銅も同様の現象を受けるものと考えられる。したがつてかなり顕著な腐朽状態を示すものは、不適当な熱処理のため木材と結合する銅量は少く、殆んどが酸化第一銅に変化するためである。それに加えて高濃度のギ酸溶液や高熱処理によつて材質の分解劣化が起り菌の侵害を助長するものと考え

られる。しかし処理条件によつては92~98%の防腐効力値を有するものもあつて全く菌の侵害を受けない試片もある。かかる事実よりして銅は木材と何らかの形で結合している場合においては、*Poria* に対しても抵抗性を示すもので、腐朽を受けた材は銅が存在しても木材成分と化学的に結合してないものと考えられる。上記の如き処理によつて木材成分と銅が如何なる形で結合するかについては、今後の研究にまたねばならないが、D. S. Beefard¹⁰⁾ がこの処理を行つたセルロースは加水分解を受けず、濃塩酸に溶解しないと報告している如く、セルロースに対してかなり強固に結合するものと考えられる。

要 約

以上の実験でえた結果を要約すると

(1) ルビアン酸を用い、分光分析によつて行ふ銅の微量定量方法は操作も簡単で木材中の銅量の決定に適当な方法である。

(2) ギ酸銅と木材との反応は予期に反し処理条件による充分な効果がえられず満足な実験内容とならなかつた。すなわち高濃度のギ酸銅液で処理し高い圧力と高い温度を加えても結合銅量は少く、かえつてギ酸銅の分解を促進して逆効果となつてゐる。木材にギ酸銅溶液を注入後100°C 前後の温度で24時間乾燥加熱する処理によつてもかなり良い効果がえられるが、圧力2kg/cm² 前後、温度100~110°C 程度で水蒸気加熱する処理が結合反応を促進させるために最も有効な方法と考えられる。

(3) 反応時間を短縮するために圧力と温度を高くして1時間で処理したが余り良い効果がえられず急激な反応は結合反応より分解反応を促進する結果となつてゐる。100~110°Cでは3~6時間の水蒸気加熱が適当で80~100°C 程度の温度でもかなり長時間水蒸気加熱することによつて良い効果をえられるものと思われる。これらの結果からしてギ酸銅の木材に対する結合反応は想像していたよりも緩慢な反応条件で行われるようである。

(4) ギ酸銅処理木材の防腐効力は、*Poria vaporaria* に対しては処理条件が悪いとかなり小さいが、木材との結合銅量が0.25%以上になると80%以上の防腐効力値を示し、0.40%以上になると約90%以上の効力値がえられる。このことより木材と銅が結合しセルロース—銅の錯化合物をつくつたものは *Poria* に対しても抵抗性を示すものと思われる。

(5) ギ酸銅で処理した材に熱を加えた場合、木材質の分解劣化が起つて機械的強度を減ずる。殊に高い濃度で150°C の乾燥加熱を行う場合は著しい減少を示す。圧力を加え水蒸気加熱を行う場合は比較的影響が少なく、一般に低圧で100~110°C 程度の水蒸気加熱処理では材質劣化に影響はないものと考えられる。

Résumé

(1) The method to determine small amounts of copper by photometric technique with the use of rubianic acid is simple in the procedure and adequate for the determination of copper in woods.

(2) Reaction of copper formate and woods produced unexpectedly no satisfactory results due to effects of the treatment conditions were not sufficiently dis-

tinct. Application of high concentrations of copper formate solution, high pressure, and high temperature caused rather little copper bound to woods augmenting decomposition of the salt. Treatment of woods with the salt solution followed by drying for 24 hours at around 100°C gave considerably good results. The best conditions to promote the reaction appeared to be steam heating at 100-110°C under a pressure of 2 kg./cm.²

(3) Employment of higher pressure and temperature to shorten the reaction period to 1 hour rather promoted the decomposition rather than the condensation giving no satisfactory results. At 100-110°C steam-heating for 3-6 hours was most adequate, and it appeared that longer heating may give good results even at 80-100°C. From these results it appears that the condensation of copper formate with woods proceeds under milder conditions than is expected.

(4) The antiseptic effect of copper formate combined to woods against *Poria vaporaria* is considerably small when the treatment conditions were not satisfactory, but when the amount of copper combined to woods was 0.25% the antiseptic value was above 80% and when the former was 0.40% the latter was about 90% or more. It may be therefore that the cellulose-copper complexes also show similar resistance against *Poria*.

(5) Heating the copper formate-treated woods caused decomposition and deterioration of the wood substances to decrease the mechanical strength. The effect was particularly high by the heating at 150°C under dry state. Heating with steam under pressure showed relatively small effect, and it is suggested that steam-heating at 100-110°C under slightly higher pressure has no significant influence on the mechanical properties of the wood substances.

文 献

- 1) E. Abrams, R. R. Bottmos : Textile Research J., 26 630 (1956).
- 2) F. G. W. Smith, et. al. : Forest Products J., 6 340 (1956).
- 3) T. S. McNight, E. Merrall : ibid., 8 256 (1958).
- 4) E. J. Center, R. E. MacIntosh : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17 (1945).
- 5) S. J. Wilson, et. al. : C. S. I. R. O., Division of Forest Products, Project P-9 (1955).
- 6) 富金原孝 : 日農化誌 22, 2, (1948).
- 7) 島菌平雄, 田窪健次郎 : 林試報 57 117 (1952).
- 8) 慶野金市 : ibid 44 71 (1950).
- 9) — : ibid 54 1 (1952).
- 10) D. S. Beeford, et. al. : Nature, 183 988 (1959).
- 11) 村山敏博 : 木材工業 14 151 (1959).